

Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR-Spektroskopie)

engl.: Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy
(EPR-Spectroscopy)

Inhalt

- › 1. Grundidee
- › 2. physikalische Grundlagen
- › 3. Messprinzip
- › 4. Anwendungsbeispiele

1. Grundidee

- Untersuchung ungepaarter Elektronen
- Energieniveaus der Elektronen werden durch ein Magnetfeld aufgespalten
- Einstrahlung von Mikrowellen und Messung der Absorption

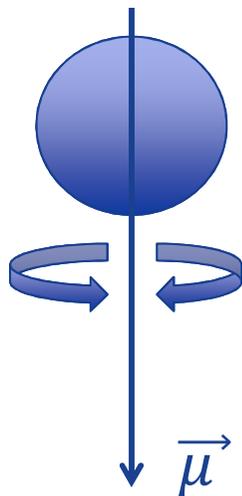
2. Physikalische Grundlagen

- › Elektronen haben einen Spin
 - › Analogon in der klassischen Physik: Drehmoment
 - › der Spin ist gequantelt: $m_S = \frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$
-
- › daraus folgt: es gibt entartete Zustände



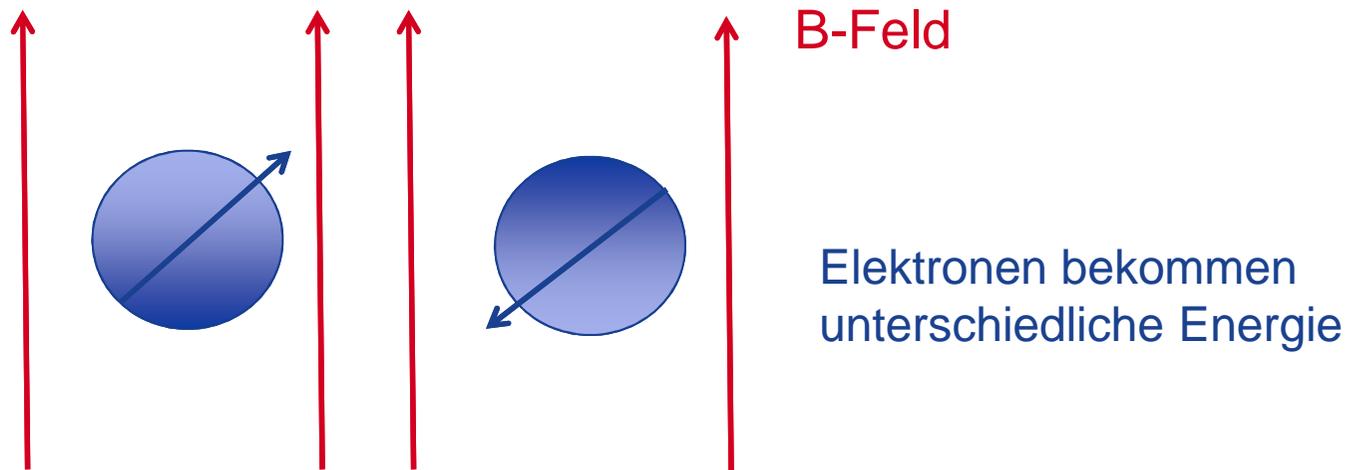
2. Physikalische Grundlagen

- › klassische Physik: bewegte Ladung erzeugt Magnetfeld
- › → Elektron bekommt ein magnetisches Moment μ



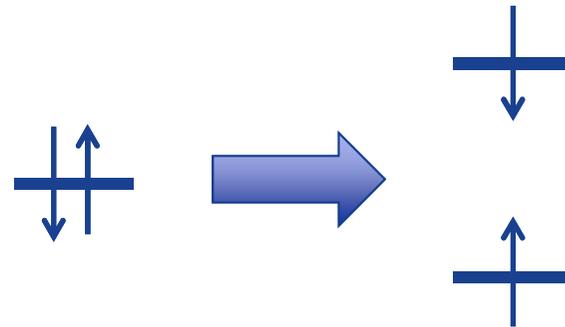
2. Physikalische Grundlagen

- › der Elektronenspin richtet sich in einem äußeren Magnetfeld aus



2. Physikalische Grundlagen

- › die Möglichkeiten der Ausrichtung sind gequantelt
- › die Entartung wird aufgehoben (→ Zeeman-Effekt)

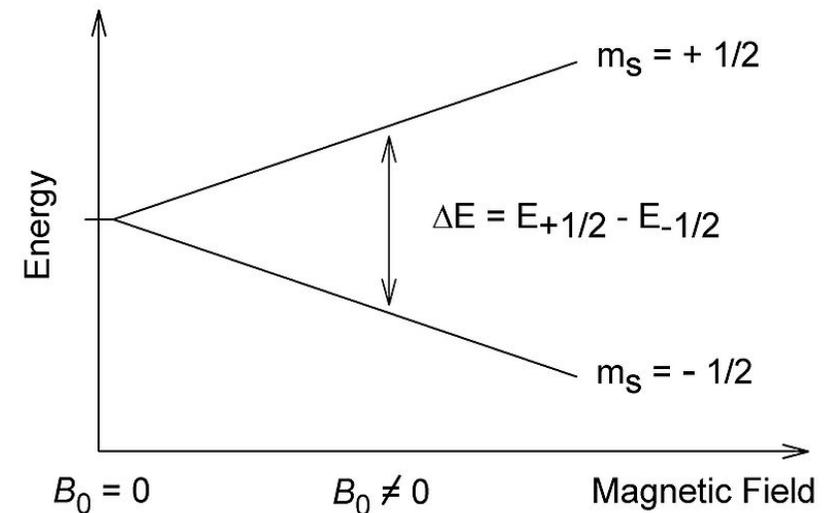


ohne B-Feld:
2 Elektronen
energetisch
entartet

mit B-Feld:
Entartung
aufgehoben

2. Physikalische Grundlagen

- › Absorption von Strahlung mit $E = \Delta E$
 - › im Mikrowellenbereich
 - › ΔE hängt von der Stärke des B-Felds ab
- › Proportionalitätskonstante zwischen magnetischem Moment und ΔE : g-Faktor
- › Es gelten Auswahlregeln:
 - › $\Delta m_l = \pm 1$
 - › $\Delta m_s = \pm 1$



http://en.wikipedia.org/wiki/File:EPR_splitting.jpg

2. Physikalische Grundlagen

- › ΔE wird beeinflusst durch Wechselwirkung mit
 - › Spinmomenten benachbarter Elektronen
 - › Bahndrehmomenten
 - › Spinmomente der Atomkerne

- › Spektren können berechnet werden:
 - › Darstellung aller Kräfte in einem Hamilton-Operator
 - › Lösung des Eigenproblems
 - › Anwendung der Auswahlregeln

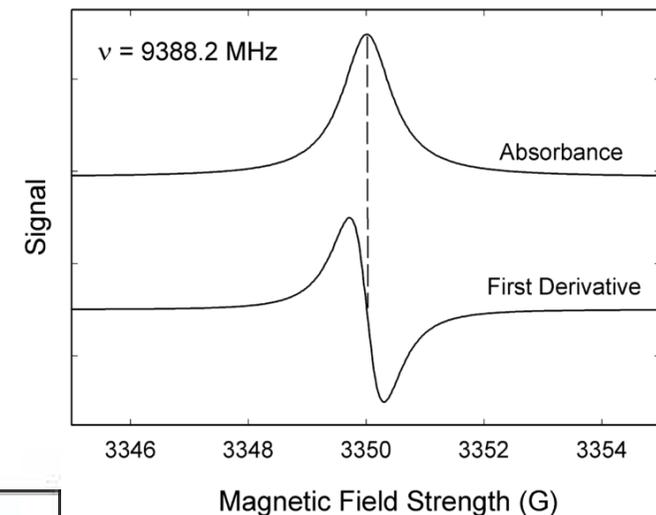
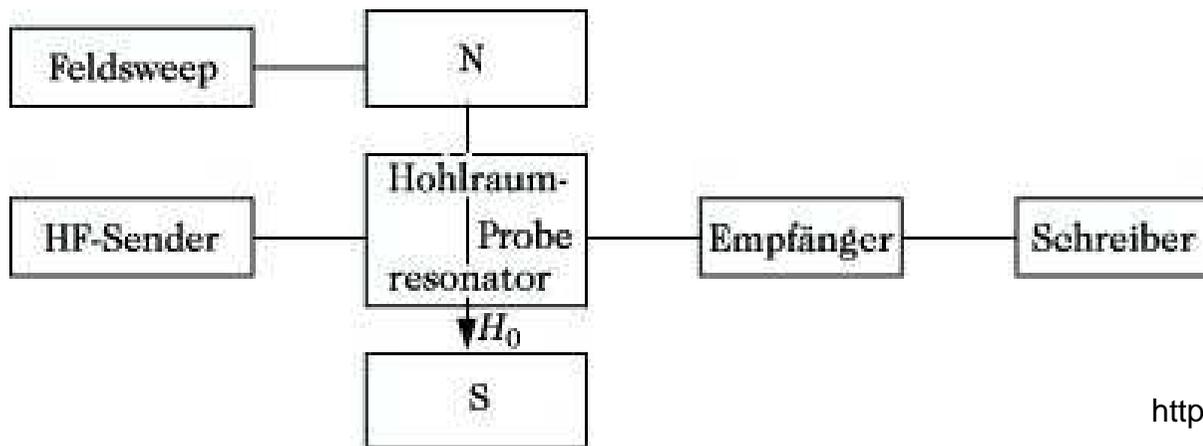
3. Messprinzip

› üblich: Feldsweep

› Magnetfeld wird verändert, Mikrowellenfrequenz bleibt konstant

› aus messtechnischen Gründen: Aufzeichnung der Änderung der Absorption

› „1. Ableitung“



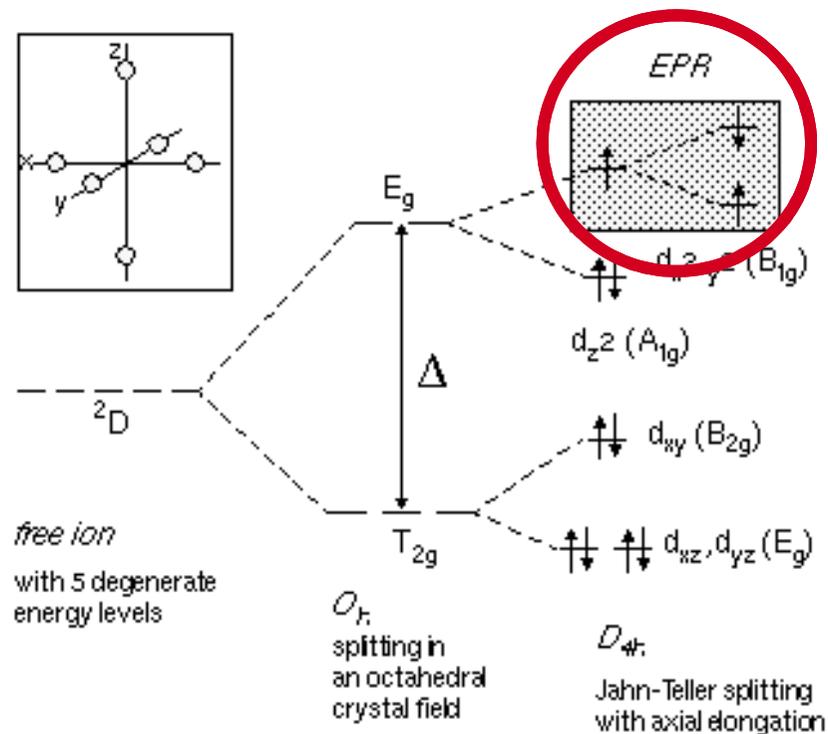
http://en.wikipedia.org/wiki/File:EPR_splitting.jpg

4. Anwendungsbeispiel: Übergangsmetall-Ionen

- › häufig ungepaarte Spins: paramagnetisch
- › Wechselwirkung mit Kernspin
 - › Hyperfeinaufspaltung
 - › Element?
- › Feinaufspaltung
 - › Symmetrie der Umgebung
 - › = Ligandenfeld
- › Gesamtspin
 - › High spin oder low spin?
- › häufig Zentrum von Enzymen
 - › Nachweis bei sehr geringen Metallkonzentrationen!

4. Anwendungsbeispiel: Übergangsmetall-Komplexe

› ein Übergangsmetall-Komplex:



› 1 Übergang im EPR:

› „Spinumkehr“

› keine weiteren Effekte

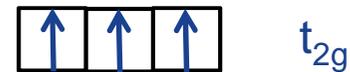
<http://iith.vlab.co.in/?sub=19&brch=206&sim=590&cnt=1>

4. Anwendungsbeispiel: $\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$

› d^5 , oktaedrisch, high spin

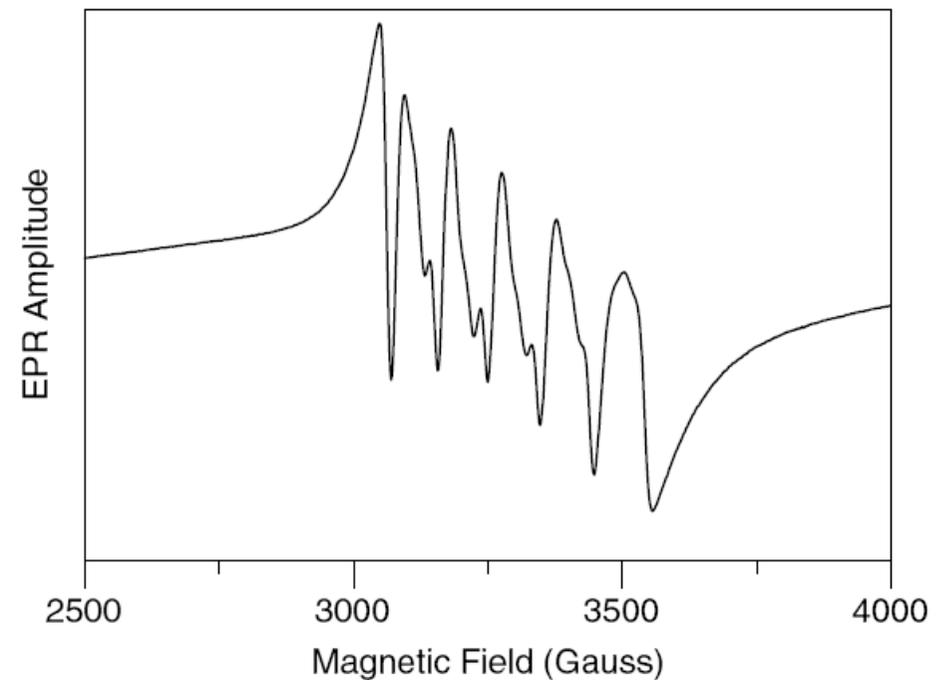


› Kernspin $I = 5/2$



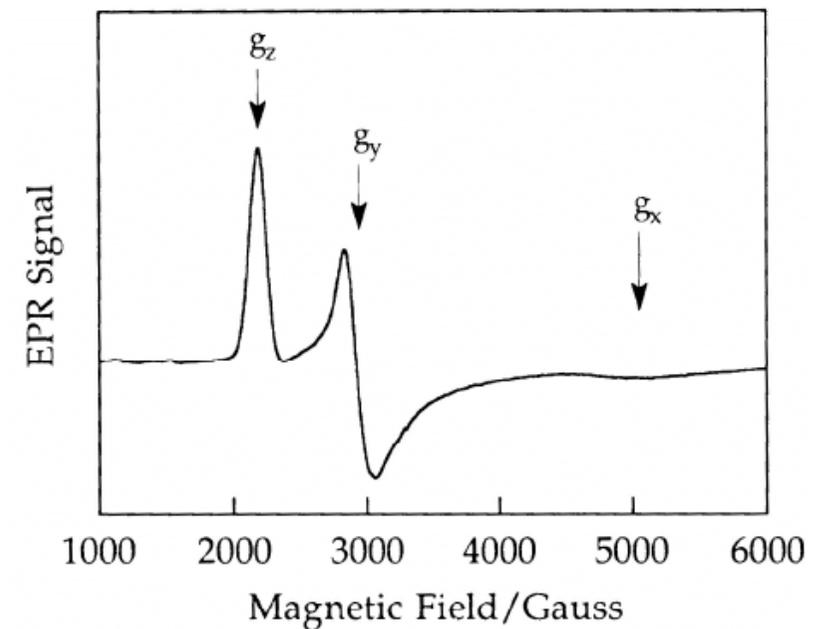
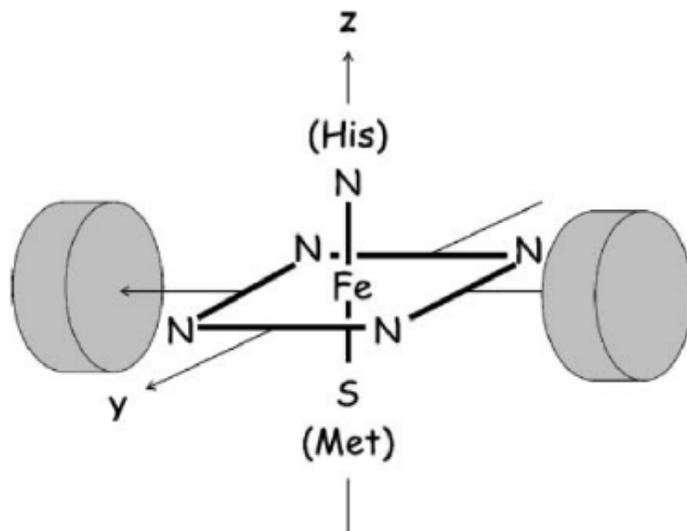
$\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$:

› Folge: Hyperfeinaufspaltung
in $(2I+1) = 6$ Linien



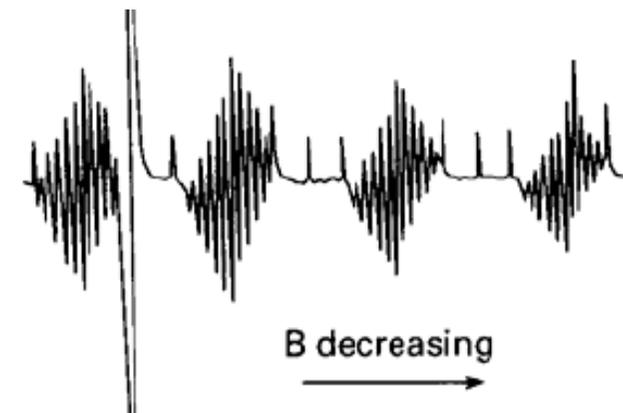
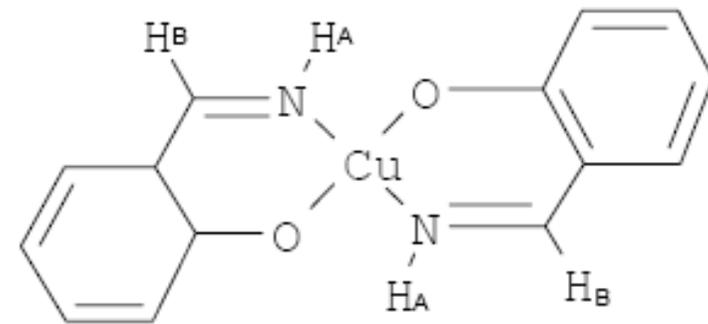
4. Anwendungsbeispiel: Cytochrom c

- Protein mit Fe^{3+} als Zentralatom
- nicht O_h sondern geringere Symmetrie
- Anisotropie des g-Faktors
- Aufspaltung richtungsabhängig
- Feinaufspaltung



4. Anwendungsbeispiel: ein Cu^{2+} -Komplex

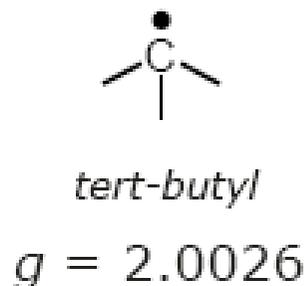
- Bis(salicylaldiminato) Kupfer(II)
- 4 Liniengruppen durch Hyperfeinaufspaltung:
 - Kernspin $\text{Cu}^{2+} = 3/2$, $(2I+1) = 4$
- Zusätzlich:
- Wechselwirkung mit Kernspin des H
 - $I = 1/2$, $(2I+1) = 3$
- Wechselwirkung mit Kernspin des N
 - $I = 1$, $(2I+1) = 3$
- $2 \cdot 5 = 15$ Möglichkeiten der Aufspaltung



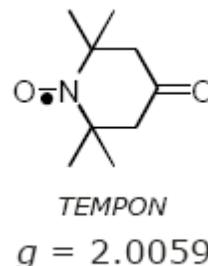
4. Anwendungsbeispiel: organische Radikale

- › Lage der Bande: die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten des Radikalelektrons
 - › unterschiedliche Kern – Elektron Kopplung (g-Faktoren) z.B. für C und H-Kerne

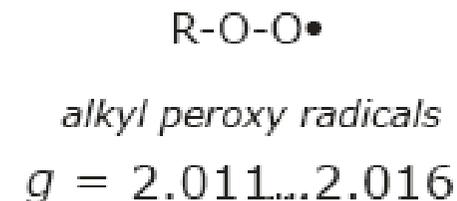
- › Überprüfung quantenmechanischer Berechnungen



ungepaartes
Elektron am C



ungepaartes
 e^- delokalisiert



ungepaartes
 e^- am O

4. Anwendungsbeispiel: (Bio-)medizin

- ▶ Hochenergetische Strahlung (UV, Röntgen, γ) erzeugen freie Radikale im Körper
 - ▶ können krebserregend/ erbgutschädigend sein

- ▶ Möglichkeit zur Dosimetrie: Welcher Strahlungsdosis war man ausgesetzt?

4. Anwendungsbeispiel: Geologie

› Datierung von Gestein

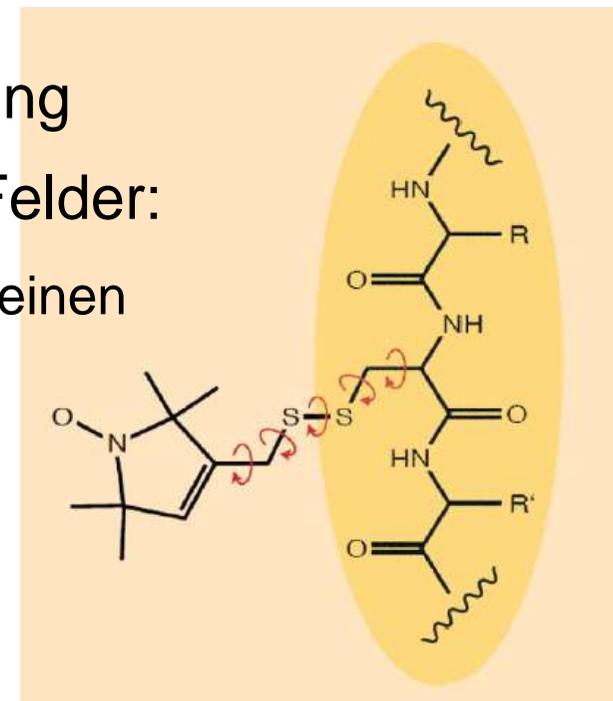
- › Erzeugung von paramagnetische Defekten durch Höhenstrahlung
- › ↔ „Nullpunkt“ durch Bildung aus Schmelze, Erdbeben

4. Anwendungsbeispiel: Materialwissenschaft

- › paramagnetische Defekte in Halbleitern
 - › durch kosmische Strahlung erzeugte Defekte (Bindungsbruch)
 - › Problem in der Halbleitertechnik
 - › Entwicklung strahlungsresistenter Materialien

4. Anwendungsbeispiel: Biochemie

- › Spinmarker in der Strukturaufklärung von Proteinen
- › Nitroxid als stabiles Radikal
- › wird gezielt an Cystein gebunden
- › Signal hängt ab von Polarität der Umgebung
- › wenn keine Beeinflussung durch andere Felder:
 - › Signal gibt Abstand zwischen 2 Cystein Bausteinen



Quellen

- › “Spektroskopie” von Heinz-Helmut Perkampus, VCH Verlagsgesellschaft, 1993
- › “Elektronenspin-Resonanz” von F. Schneider, M. Plato, Verlag Karl Thiemig, 1971
- › “Struktur und Dynamik intrinsisch ungeordneter Proteine, Elektronenspinresonanz” von Malte Drescher in *Chemie in unserer Zeit*, 2012, 46, 150 – 157
- › “Einführung in die ESR-Spektroskopie” von G. Jeschke, Vorlesungsskript Uni Konstanz, http://www.epr.ethz.ch/education/epr_skript_mainz_1998.pdf (28.4.14)
- › <http://de.wikipedia.org/wiki/Elektronenspinresonanz> (28.4.14)
- › <http://spectroscopy.lbl.gov/EPR-Robblee/EPR-Robblee.pdf> (2.5.14)
- › <http://monash.edu/science/about/schools/chemistry/electrochem/lectures/docs/epr.pdf> (2.5.14)
- › “ESR-/ EPR-Spektroskopie” von Dariush Hinderberger, Methodenseminar Universität Mainz, 2013